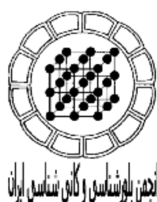
مجله
بلورشناسی
و کانی شناسی
ایران

سال بیست و سوم، شمارهٔ سوم، پاییز ۹۴، از صفحهٔ ۴۴۳ تا ۴۵۲



هم نهشت کردن زئولیت در اثر تغییر فاز گرمابی کائولینیت تحت تاثیر محلول‌های باریم و سدیم‌دار

فاطمه پوراسد[۱]، فرامرز طوطی*[۱]، علیرضا بدیعی[۲]، محمد علی برقی[۱]

۱- گروه زمین شناسی، دانشگاه تهران، تهران

۲- گروه شیمی، دانشگاه تهران، تهران

(دریافت مقاله: ۹۳/۲/۳۰ ، نسخه نهایی: ۹۳/۶/۱۱)

چکیده: در بررسی فرایند تغییر فاز کائولینیت ($H_4Al_2Si_2O_9$)، تحت تاثیر شاره‌های حاوی کاتیون‌های Na^+ و Ba^{2+} با غلظت‌های متفاوت از ۱٫۲۵ تا ۵ مول، در دمای ۱۵۰درجه‌ی سانتی‌گراد و زمان واکنشی ۹۶ ساعت، محلول‌های قلیایی سدیک به‌عنوان خاستگاه یون‌های Na^+ و OH^- و محلول نمک کلرور باریم ($BaCl_2.2H_2O$) به‌عنوان خاستگاه یون‌های Ba^{2+} و Cl^- استفاده شدند. نتایج این آزمایش‌ها نشان داد که کانی‌های هارموتوم ($BaAl_2Si_6O_{16}.6H_2O$)، فوجاسیت ($Na_{20}[Al_{60}Si_{132}O_{384}].235H_2O$) و هیدروکسی سودالیت ($Na_6[AlSiO_4]_6.8H_2O$) از کائولینیت سنتز می‌شود. این نتایج، فرایند انحلال- رسوب را پیشنهاد می‌کند. یکی دیگر از هدف‌های این بررسی بازسازی شرایط طبیعی سنتز این کانی‌ها در محیط آزمایشگاهی است. در این سری از آزمایش‌ها شرایط گرمابی مورد نیاز به‌وسیله‌ی اتوکلاوهای گرمابی برقرار شده و تغییر فاز صورت گرفته با بررسی نمودارهای XRD از نمونه‌ی اولیه و همنهشتی، و تصاویر ریخت‌شناسی بلورها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM) به‌دست آمد.

واژه‌های کلیدی: *کائولینیت؛ تغییر فاز؛ دگرسانی گرمابی؛ هارموتوم؛ فوجاسیت؛ هیدروکسی سودالیت.*

مقدمه

زئولیت‌ها مواد بلورین، با تخلخل میکروسکوپی و هیدرات آلومینوسیلیکات قلیایی یا قلیایی عناصر خاکی هستند که اساساً چهار چوب ساختاری سه بعدی آن‌ها از چاروجهی‌های SiO_4 و AlO_4 تشکیل یافته است، که با به اشتراک گذاشتن یک اکسیژن به یکدیگر متصل شده‌اند. این کانی‌ها دارای حفره‌ها و کانال‌های بزرگی هستند که به‌منظور بر قراری توازن باری، حاوی کاتیون‌های قابل تعویض از عناصر قلیایی و قلیایی خاکی بوده [۱] که توانایی جذب مولکول‌های آب را دارند [۲]. همنهشتی زئولیت‌ها به‌شکل مناسب برای مصارف صنعتی بسیار مهم است. زئولیت‌های طبیعی در سال ۱۷۵۶ کشف شد [۳] و هم‌نهشت اولیه آن‌ها در سال ۱۸۶۲ انجام شد [۴]. در حال حاضر زئولیت‌های هم‌نهشت شده به‌واسطه‌ی خلوص فراورده‌های بلورین و یکنواختی اندازه ذرات، به‌طور تجاری و صنعتی بیشتر از زئولیت‌های طبیعی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۵]. اگرچه تهیه‌ی زئولیت‌های همنهشتی از منابع شیمیایی سیلیکا و آلومینا گران است، چنین بهایی را می‌توان از طریق به‌کارگیری کانی‌های رسی، شیشه‌های آتشفشانی (پرلیت و پامیس) و خاکستر آتشفشانی به‌عنوان ماده‌ی اولیه، کاهش داد. تاثیر محلول‌های قلیایی بر روی کانی‌های رسی و تغییر فاز و پایداری کائولینیت در آبگون‌ها با pH ها و نسبت‌های متفاوت در شرایط آزمایشگاهی تحت تاثیر شاره‌های دارای کاتیون‌های قلیایی و قلیایی خاکی، یکی از هدف‌هایی است که برای سال‌ها مورد بررسی بسیاری از پژوهشگران بوده است. با بررسی تغییر فازهای کائولینیت در دمای ۲۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در حضور مقادیر مختلف $MgCl_2$، نشان داده شد که،

* نویسنده مسئول، تلفن: ۰۲۱۶۱۱۱۲۷۱۵، نمابر: ۶۶۹۴۱۶۲۳ ۰۲۱، پست الکترونیکی: tutti@khayam.ut.ac.ir

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-04-19]

ایلیت ($K_{0.65}Al_{2.0}[Al_{0.65}Si_{3.35}O_{10}](OH_2)$) کانی هم‌نهشت حاصل از تغییر فاز کائولینیت است که خود این فازهای ایلیتی نشان دهنده‌ی یک تغییر و شکل‌گیری از لایه‌های مختلط اسمکتیت / ایلیت به سمت ایلیت هستند. علاوه بر تشکیل این ایلیت‌ها، زئولیت‌های فیلیپسیت ($K_2(Ca_{0.5},Na)_4(Al_6Si_{10}O_{32}).12H_2O$)، آنالسیم ($Na_{16}(Al_{16}Si_{32}O_{96}).16H_2O$)، بوهمیت ($AlOOH$) و نفلین ($KNa_3[AlSiO_4]_4$) نیز از کائولینیت سنتز شده‌اند [۶]. در سال ۱۹۹۰ کانی ایلیت در نتیجه‌ی تغییر فاز کائولینیت در حضور محلول‌های KCL، در دماهای بین ۲۱۰-۳۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد سنتز شد [۷]. به‌صورت تجربی، تغییر فاز کائولینیت با استفاده از محلول‌های KOH در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت و کانی حاصل از این تغییر فاز کانی موسکویت ($KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH_2)$) را نشان داد [۸]. با بررسی‌های به‌عمل آمده در سال ۱۹۹۳ نتایجی از تغییر فاز کائولینیت به میکا در محلول‌های آبدار و در دماهای ۱۵۰، ۱۷۵ و ۲۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد گزارش شد [۹]. زئولیت‌های کانکرینیت ($Na_6Ca_2[(CO_3)_2$-$(AlSiO_4)_6].2H_2O$)، هیدروکسی سودالیت، فوجاسیت و آنالسیم از طریق تغییر فاز کائولینیت و متاکائولینیت در محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت NaOH در دمای ۱۰۰ و ۲۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد سنتز شد [۱۰]. توالی فراورده‌های واکنشی حاصل از تغییر فاز کائولینیت در محلول‌هایی با غلظت مولکولی بالای KOH در دمای ۳۵ و ۸۰ درجه سانتی‌گراد، نخست به‌صورت ایلیت بود که، به‌وسیله‌ی زئولیت‌های پتاسیم دار، فیلیپسیت و در نهایت فلدسپارهای پتاسیم‌دار دنبال شد [۱۱]. در سال ۱۹۷۰، در نتیجه‌ی تغییر فاز کائولینیت تحت تاثیر محلول‌های قلیایی KOH، در گستره‌ی دمایی ۲۵ تا ۱۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و زمان واکنشی ۱۰ ساعت تا ۱۰ روز زئولیت باریم‌دار هارموتوم سنتز شد [۱۲]. در این بررسی به بررسی فراورده‌های دگرسانی قلیایی کائولینیت که نوعی آلومینوسیلیکات ارزان قیمت است و تاثیر نسبت‌های متفاوت شاره‌های حاوی کاتیون‌های سدیم و باریم در فراورده‌های هم‌نهشتی به‌دست آمده در شرایط آزمایشگاهی نزدیک به شرایط طبیعی زمین‌شناسی پرداخته شد. لذا نخست با استفاده از کائولینیت، هم‌نهشتی زئولیت‌های متنوع حاوی کاتیون‌های سدیم و باریم‌دار بررسی و با بهینه‌سازی شرایط هم‌نهشتی، نمونه‌های خاصی شناسایی شدند.

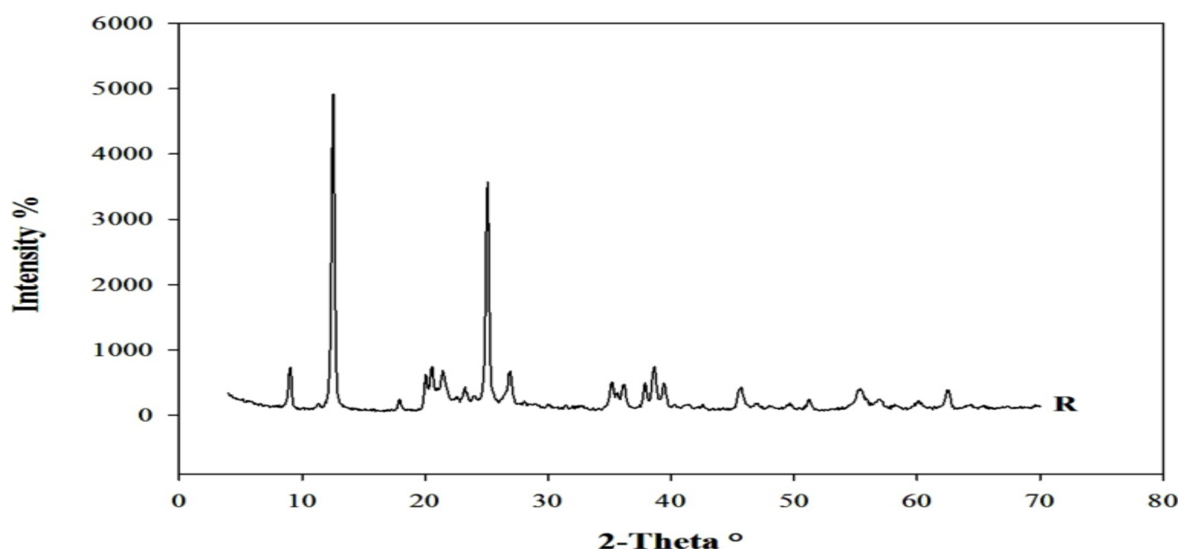
مواد و روش‌های آزمایشگاهی

در این بررسی یک نمونه خالص کائولینیت فراوری شده به وسیله‌ی شرکت MERC (آلمان) تهیه و به‌عنوان ماده‌ی اولیه استفاده شد. شناسایی دقیق ترکیب کانی‌شناسی نمونه‌ی اولیه و تمام جامدهای هم‌نهشتی از طریق پراش پرتو ایکس (XRD) مدل D-8 ساخت شرکت زیمنس با تیوپ مس و مجهز به دیافراگم ثابت در شرایط ۴۰ کیلو ولت و ۳۰ آمپر انجام شد. از طرف دیگر برای تصویر برداری فازهای هم‌نهشتی به‌دست آمده از یک میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل DSM-960A ساخت شرکت Zeiss در پژوهشکده‌ی رازی استفاده شد. در این روش، نمونه‌ی کائولینیت اولیه به‌روش پراش پرتو X مورد بررسی قرار گرفت. الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه‌ی اولیه در شکل ۱، نشان دهنده‌ی ترکیب کانی‌شناسی نمونه‌ی اولیه، کائولینیت است.

این آزمایش‌ها شامل دو بخش است که در بخش اول از محلول قلیایی هیدروکسید سدیم به‌تنهایی در غلظت‌های ۱.۲۵ و ۵ مولار و در بخش دوم از محلول هیدروکسید سدیم با غلظت‌های ۱.۲۵ تا ۵ مولار در حضور نمک کلرید آبدار باریم در غلظت ثابت ۱ مولار همزمان استفاده شد. در این بررسی از محلول قلیایی سود به‌عنوان خاستگاه یون‌های Na^+ و OH^- و محلول نمک کلرو باریم ($BaCl_2.2H_2O$) به‌عنوان خاستگاه یون‌های Ba^{2+} و Cl^- استفاده شد.

به‌منظور تهیه محلول‌های قلیایی با غلظت‌های مورد نظر، بنابر جدول ۱ و ۲، نخست به مقادیر معینی از NaOH خشک ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه کردیم. سپس با قرار دادن آن روی همزن مغناطیسی مدل Heidolph MR 3001 K و با ۵۰۰rpm به مدت ۳۰ دقیقه تمامی سود به‌حالت محلول در آمد. در آزمایش دوم، نمک کلرو باریم آبدار را به همان بالن‌های حاوی محلول‌های قلیایی سود اضافه کردیم تا با استفاده از همزن مغناطیسی تمامی نمک به‌صورت محلول در آید. در نهایت محلول‌های حاصل به اتوکلاو تفلونی منتقل، و با ۵ گرم پودر کائولینیت مخلوط شد تا که با هم زدن به‌صورت یک مخلوط همگن در آمد. اتوکلاوهای تفلونی به کوره انتقال داده شد تا در دمای $150^{o}C$ و به مدت ۹۶ ساعت گرمادهی شود. پس از گذشت زمان مورد نظر، اتوکلاو ها را از کوره خارج کرده و مواد داخل آن را با استفاده از آب مقطر شستشو داده و سپس در دمای اتاق خشک کردیم.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-04-19]



شکل ۱ پراش پرتو ایکس نمونه‌ی کائولینیت اولیه (R).

جدول ۱ مقدار NaOH خشک مورد نیاز برای تهیه ۱۰۰ میلی لیتر محلول قلیایی هیدروکسید سدیم با غلظت‌های متفاوت.

غلظت (mol/lit)	۱٫۲۵	۵
(g) NaOH	۵	۲۰

جدول ۲ مقدار نمک $BaCl_{2}.2H_{2}O$ و سود NaOH خشک مورد نیاز برای تهیه‌ی ۱۰۰ میلی لیتر محلول کلرید باریم و محلول قلیایی هیدروکسید سدیم با غلظت‌های مختلف.

BaCl2.2H2O		NaOH	
Weight (g)	Mol/lit	Weight (g)	Mol/lit
۲۴٫۴۲۶	۱	۵	۱٫۲۵
۲۴٫۴۲۶	۱	۱۰	۲٫۵
۲۴٫۴۲۶	۱	۲۰	۵

بحث و بررسی

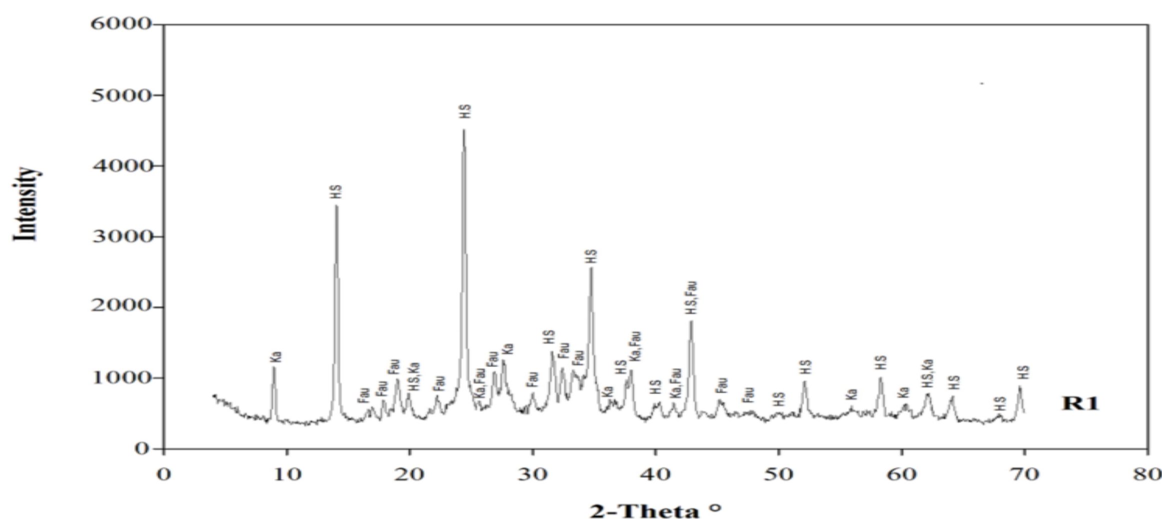
نتایج بررسی تاثیر غلظت Na^{+} به تنهایی بر تغییر فاز کائولینیت در شرایط گرمابی

الگوهای XRD (تحت شرایط دمایی ۱۵۰°C و مدت زمان ۹۶ ساعت)، فازهای جامد سنتز شده و در شکل ۲ و ۳ نشان داده شد. با توجه به این الگوها، وقتی کائولینیت تحت تاثیر غلظت ۱٫۲۵ و ۵ مولار هیدروکسید سدیم قرار می‌گیرد، به هیدروکسی سودالیت و فوجاسیت تغییر فاز می‌یابد. الگوی پراش پرتو ایکس در نمونه‌های هم‌نهشت شده R1 نشان می‌دهد، زمانی که کائولینیت تحت تاثیر غلظت ۱٫۲۵، مولار هیدروکسید سدیم قرار گرفت، شدت قله‌های کانی هیدروکسی سودالیت نسبت به غلظت ۵ مولار در نمونه‌های هم‌نهشتی R2 و نیز فوجاسیت بیشتر می‌شود (شکل۲). با توجه به این الگو شدت قله‌ی کانی فوجاسیت در نمونه‌ی R2 با غلظت ۵ مول در مقایسه با غلظت ۱٫۲۵ مول، بیشتر است (شکل۳).

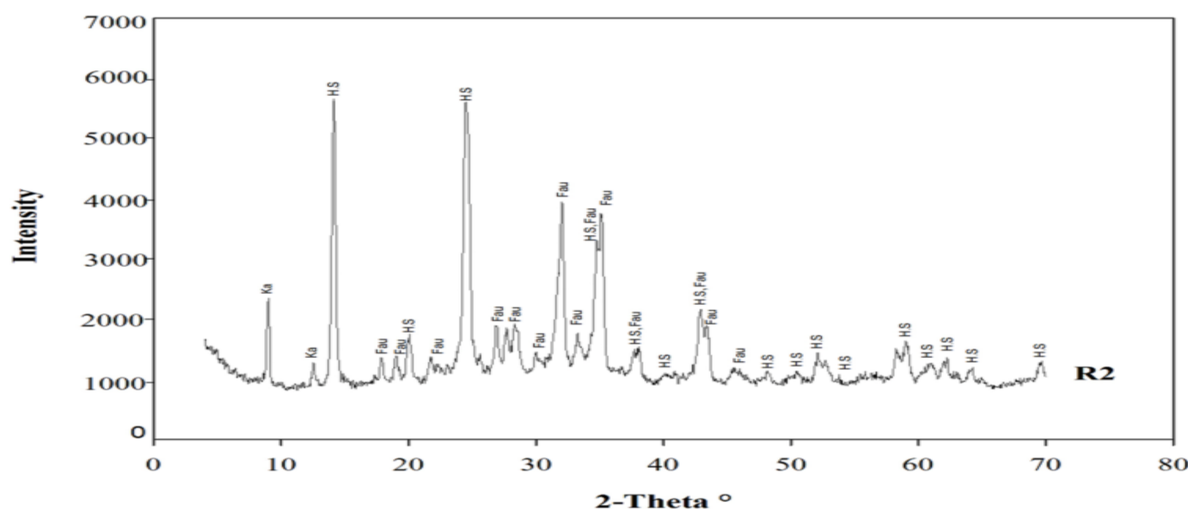
در هر دو نمونه شدت قله‌ی کانی هیدروکسی سودالیت نسبت به فوجاسیت بیشتر است. با افزایش غلظت محلول قلیایی هیدروکسید سدیم از ۱.۲۵ به ۵ مولار، رفته رفته از شدت قله‌ی کائولینیت اولیه کاسته شده است، که نشان دهنده‌ی تاثیر غلظت NaOH در میزان انحلال کائولینیت اولیه است.

در هر دو شکل، H.S معرف کانی هیدروکسی سودالیت، Fau معرف کانی فوجاسیت، Har معرف کانی هارموتوم و Ka معرف کانی کائولینیت است.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-04-19]



شکل ۲ الگوی XRD نمونه‌ی R1 در دمای $150°C$ و به مدت ۹۶ساعت، با غلظت ۱٫۲۵ مولار هیدروکسید سدیم. H.S معرف کانی هیدروکسی سودالیت، Fau معرف کانی فوجاسیت و Ka معرف کائولینیت است.



شکل ۳ الگویXRD نمونه R2 قرار گرفته در دمای $150°C$ و به‌مدت ۹۶ساعت، با غلظت ۵ مولار هیدروکسید سدیم. H.S معرف کانی هیدروکسی سودالیت، Fau معرف کانی فوجاسیت و Ka معرف کائولینیت است.

در شکل۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌ی R2 نشان داده شده. منطقه‌های A و B به ترتیب نشان‌دهنده کانی‌های فوجاسیت و هیدروکسی سودالیت است.

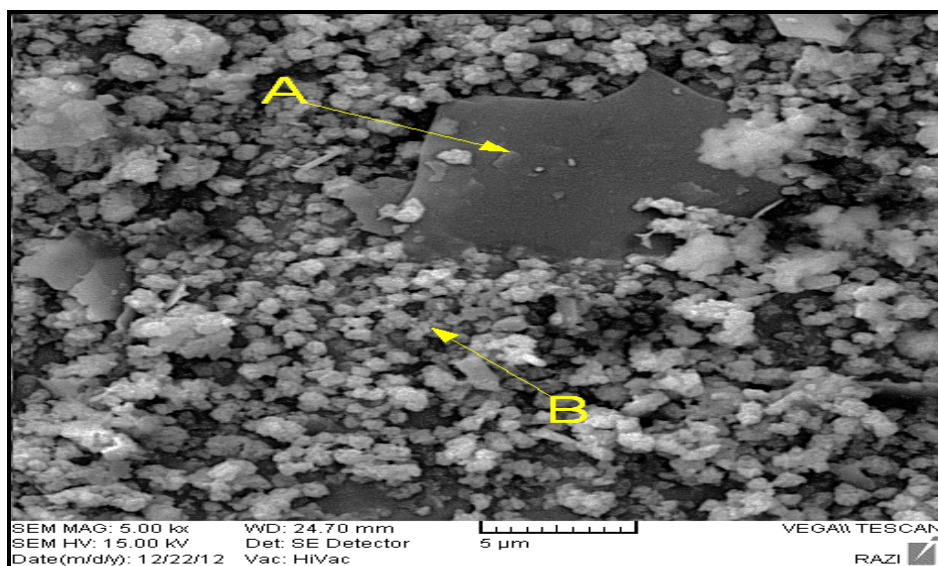
نتایج بررسی تاثیر غلظت Na^{+} و Ba^{2+} بر تغییر فاز کائولینیت در شرایط گرمابی

با توجه به الگوهای XRD، محصولات سنتزی حاصل از تغییر فاز کائولینیت در شرایط سنتزی دمای $150^{\circ}C$، مدت زمان ۹۶ ساعت شامل زئولیت‌های گریزان، هیدروکسی سودالیت و هارموتوم است.

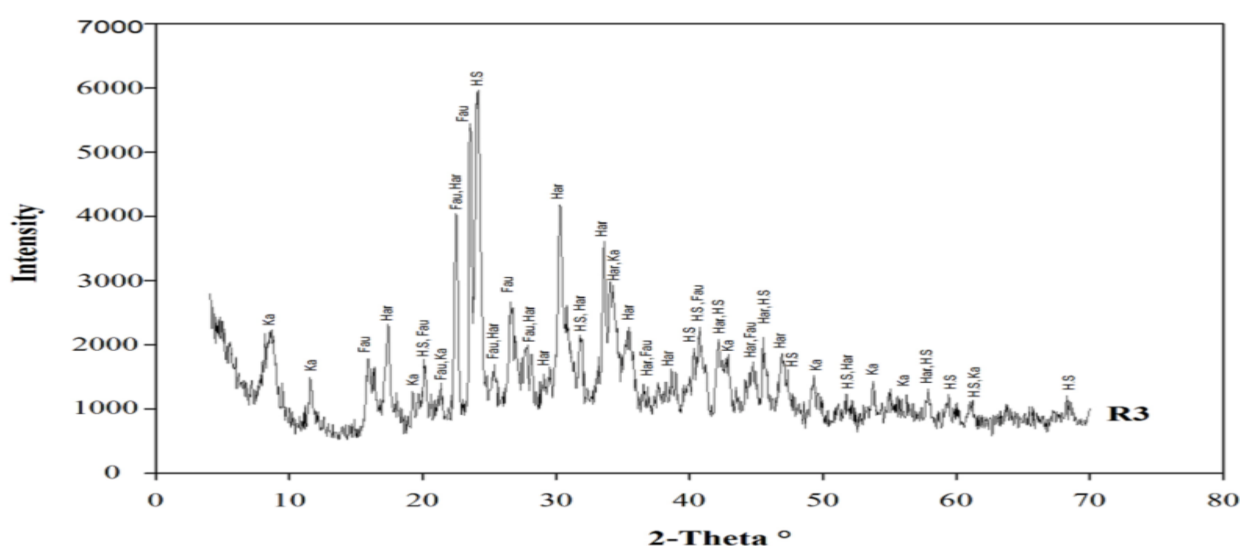
شکل‌های ۵ تا ۷، الگوی پراش XRD نمونه‌های هم‌نهشتی در سری آزمایش‌های انجام شده در غلظت‌های متغیر هیدروکسید سدیم درحضور غلظت ثابت نمک کلرید باریم آبدار را نشان می‌دهد. در شکل ۵، نمونه‌ی R3 معرف نمونه‌ی همنهشتی با غلظت ۱٫۲۵ مولار هیدروکسید سدیم است. با توجه به این نمودار کانی‌های همنهشت شامل، هارموتوم، هیدروکسی سودالیت و فوجاسیت است که دارای قله‌های بسیار مشخصی است. همچنین با توجه به الگوی XRD در نمونه‌های همنهشت R4 و R5 با غلظت‌های ۲٫۵ و ۵ مولار هیدروکسید سدیم، نیز باز تاب‌هایی از هر سه کانی فوجاسیت، هیدروکسی

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-04-19]

سودالیت و هارموتوم با شدت‌های متفاوت مشاهده می‌شود. با افزایش قلیاییت محیط در غلظت ۲٫۵ مولار هیدروکسید سدیم، شدت کانی فوجاسیت نسبت به هیدروکسی سودالیت و هارموتوم افزایش یافته است، و در این نمونه، کانی گریزان دارای بیشترین شدت قله نسبت به نمودار نمونه‌ی بالایی و پایینی خود است (شکل ۶). در غلظت ۵ مولار هیدروکسید سدیم، فوجاسیت و هیدروکسی سودالیت از شدت بیشتری نسبت به هارموتوم برخوردار بوده و شدت کانی هیدروکسی سودالیت نسبت فوجاسیت به بیشتر است (شکل ۷). در کل با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس به‌دست آمده از نمونه‌های هم‌نهشتی می‌توان مشاهده کرد که، با افزایش غلظت هیدروکسید سدیم از ۱٫۲۵ به ۵ مولار شدت کائولینیت اولیه و هارموتوم کاهش می‌یابد. در تمامی شکل‌ها، H.S معرف کانی هیدروکسی سودالیت، Fau معرف کانی فوجاسیت، Har معرف کانی هارموتوم و Ka معرف کانی کائولینیت است.

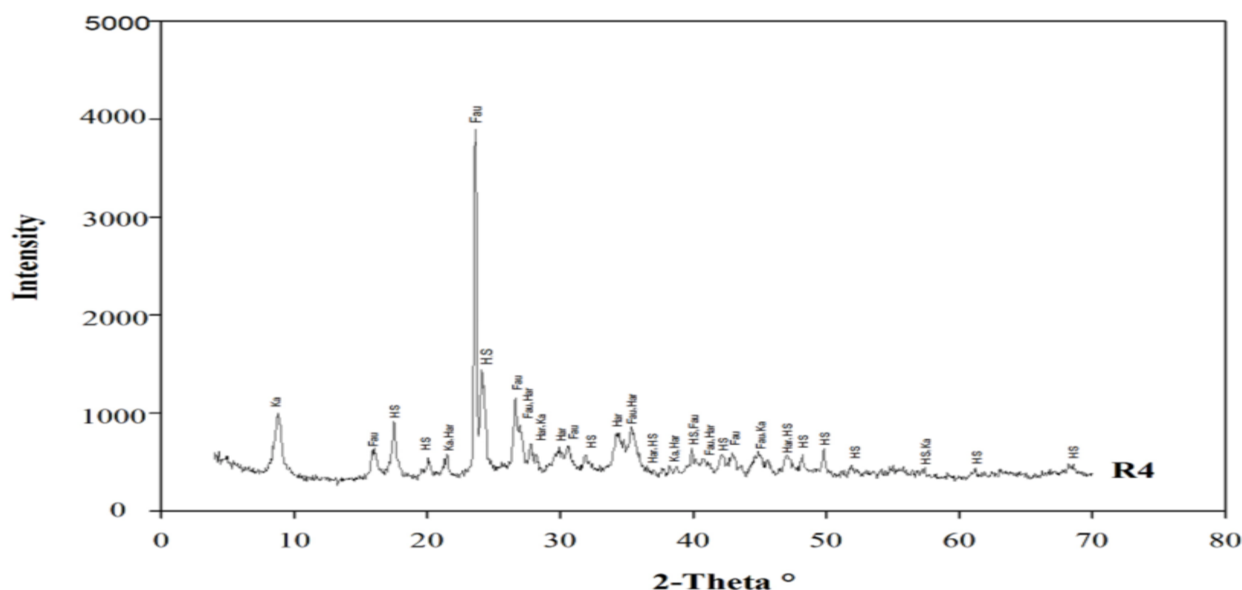


شکل ۴ تصویر SEM مربوط به هیدروکسی سودالیت و فوجاسیت سنتز شده در نمونه R2. زون A معرف کانی فوجاسیت و منطقه‌ی B معرف کانی هیدروکسی سودالیت است.

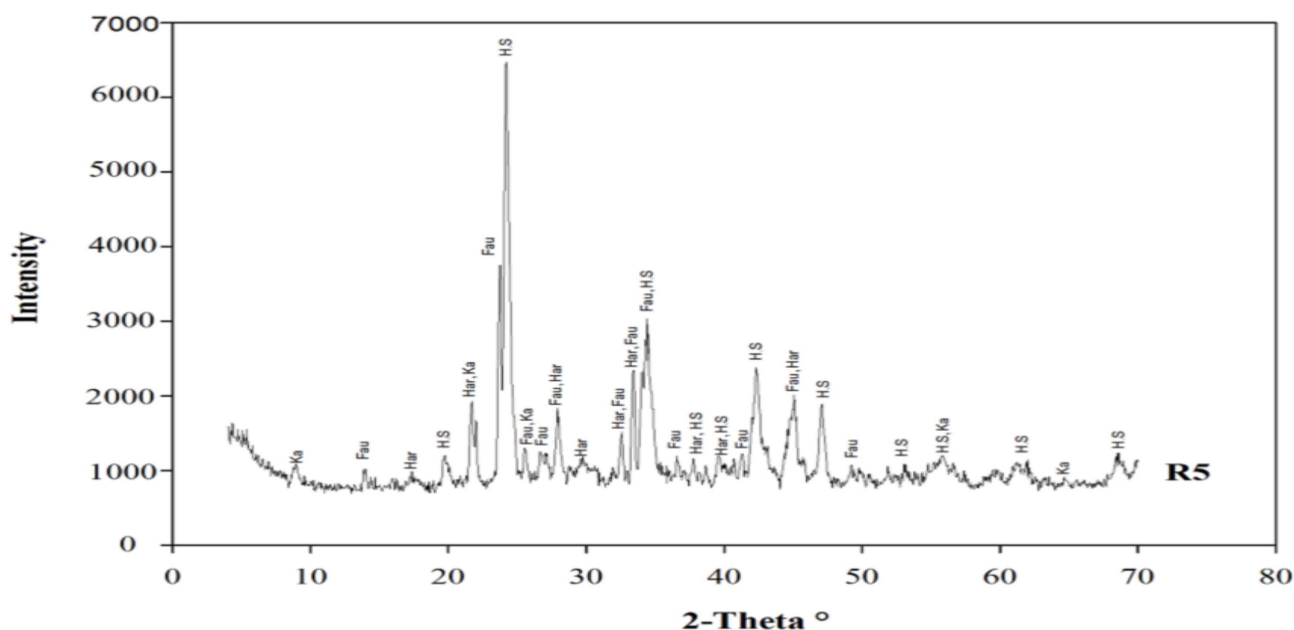


شکل ۵ الگوی XRD نمونه‌ی R3 در دمای ۱۵۰°C و به مدت ۹۶ ساعت. در این نمونه از ۱٫۲۵ مولار هیدروکسید سدیم در حضور نمک کلرید باریم آبدار با غلظت ثابت ۱ مولار به‌طور همزمان استفاده شده است. H.S معرف کانی هیدروکسی سودالیت، Fau معرف کانی فوجاسیت، Har معرف کانی هارموتوم و Ka معرف کائولینیت است.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-04-19]



شکل ۶ الگوی XRD نمونه‌ی R4 در دمای ۱۵۰°C و به مدت ۹۶ ساعت. در این نمونه از ۲/۵ مولار هیدروکسید سدیم در حضور نمک کلرید باریم آبدار با غلظت ثابت ۱ مولار به‌طور همزمان استفاده شده است. H.S معرف کانی هیدروکسی سودالیت، Fau معرف کانی فوجاسیت، Har معرف کانی هارموتوم و Ka معرف کائولینیت است.



شکل ۷ الگوی XRD نمونه‌ی R5 در دمای ۱۵۰°C و به مدت ۹۶ ساعت. در این نمونه از ۵ مولار هیدروکسید سدیم در حضور نمک کلرید باریم آبدار با غلظت ثابت ۱ مولار به‌طور همزمان استفاده شده است. H.S معرف کانی هیدروکسی سودالیت، Fau معرف کانی فوجاسیت، Har معرف کانی هارموتوم و Ka معرف کائولینیت است.

کانی باریم‌دار تشکیل شده در تمامی غلظت‌ها، زئولیت هارموتوم است. زئولیت سدیم دار فوجاسیت، معمولاً در فرایند-های هم‌نهشتی، همراه با هارموتوم و در شرایطی که محلول‌های قلیایی محیط رقیق‌تر شده و نسبت H_2O/Al_2O_3 محیط بالا است (البته در صورت بالا بودن غلظت یون سدیم)، در مراحل پایانی تبلور تشکیل می‌شود. زیرا فوجاسیت برای تبلور نیازمند مقادیر بالای یون سدیم است که به‌علت پایین آمدن غلظت یون باریم و رقیق بودن محیط به‌خصوص پس از تشکیل

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-04-19]

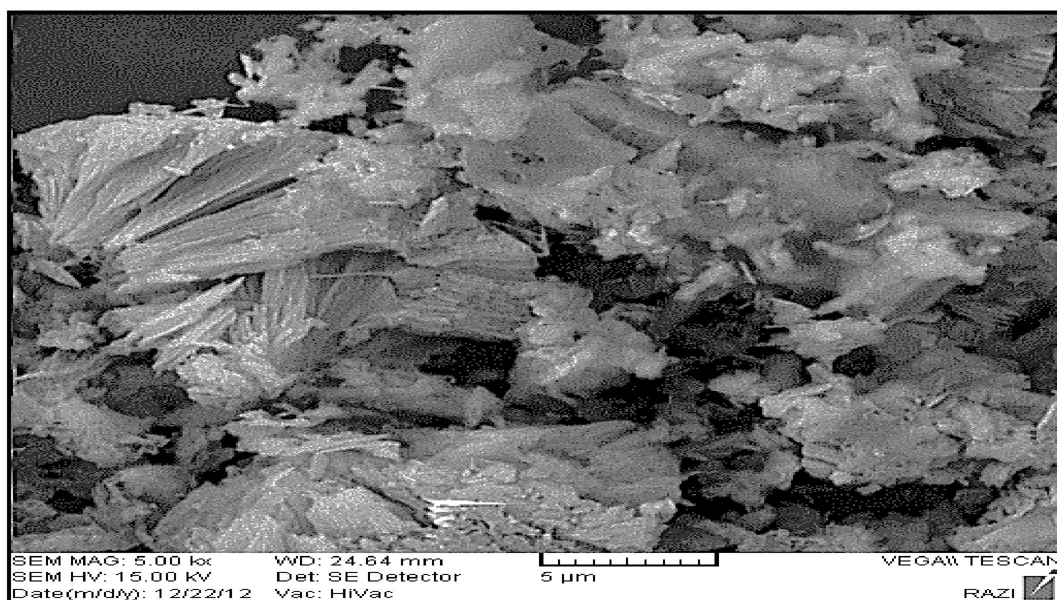
هارموتوم و مسلماً بالا رفتن غلظت یون سدیم در محیط آزمایش، امکان تشکیل آن فراهم می‌شود. هیدروکسی سودالیت در تمامی مراحل هم‌نهشتی در دمای بالا، البته در فقدان سیلیس و در حضور محلول‌های قلیایی با هر غلظتی تشکیل می‌شود. این کانی وابسته به گروه زئولیت‌هاست و معمولاً از فراورده‌های جانبی فرایند هم‌نهشتی است. جدول ۳ فراورده-های هم‌نهشت حاصل از تغییر فاز کائولینیت را تحت تاثیر غلظت‌های متفاوت کاتیون Na^{+} در غلظت ثابت Ba^{2+} در دمای ثابت نشان می‌دهد.

در شکل ۸ تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌ی R6 نشان داده شده است. این تصویر نشان دهنده‌ی زئولیت باریم-دار هارموتوم است.

با توجه به نتایج به‌دست آمده، میزان انحلال کائولینیت اولیه به میزان غلظت محلول قلیایی هیدروکسید سدیم بستگی دارد. با افزایش غلظت محلول NaOH از ۱٫۲۵ تا ۵ مول قلیاییت محیط افزایش می‌یابد. با گذر زمان، مقادیر بالای pH موجب ناپایداری و انحلال ساختارهای چار وجهی کائولینیت در این واکنش‌ها شده و در نتیجه باعث گسیختگی پیوندهای چاروجهی از هم می‌شود و پیوندهای Si-O-Si و Al-O-Al موجود در مواد بی‌شکل می‌شکنند. با انحلال کائولینیت میزان Si و Al در محلول افزایش می‌یابد که با دیگر کاتیون‌های آبدار موجود در محیط آزمایش (Na^{+} ،Ba^{2+})، واکنش می‌دهد و سبب بازسازی آنیون‌های سیلیکات و آلومینو سیلیکات و ایجاد پیوندهای جدید Si-O-Al خواهند شد. این چهار وجهی‌ها به هم وصل شده و واحدهای چند وجهی را می‌سازند، اتصال این چند وجهی‌ها به هم ساختارهای بلورین منظم جدیدی را تشکیل می‌دهند که موجب هم‌نهشتی فراورده‌های جانبی می‌شود. در این آزمایش‌ها با انحلال کائولینیت، سری‌های جدید بلورین تشکیل شدند که فاکتور مهم در کنترل توالی تبلور، تغییرات در غلظت‌های Si و Al محلول و نسبت آن‌ها است.

جدول ۳ بررسی تاثیر تغییرات غلظت کاتیون Na^{+} با غلظت ثابت Ba^{2+} و در دمای ثابت.

Ba2+ غلظت Mol/lit	Na+ غلظت Mol/lit	زئولیت باریم دار	زئولیت‌های غیر باریم‌دار
۱	۱٫۲۵	هارموتوم	فوجاسیت، هیدروکسی سودالیت
۱	۲٫۵	هارموتوم	فوجاسیت، هیدروکسی سودالیت
۱	۵	هارموتوم	فوجاسیت، هیدروکسی سودالیت



شکل ۸ تصویر SEM مربوط به هارموتوم سنتز شده در نمونه‌ی R6 .

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-04-19]

[۱۳،۱۱،۱۰،۶] بر اساس تغییرات نسبت Si/Al توالی تبلور واکنشی کانی‌های هم‌نهشت شده در این آزمایش‌ها شامل هارموتوم، فوجاسیت و هیدروکسی سودالیت است که میزان محتوای Si آن‌ها نسبت به ماده اولیه کمتر است [۱۳]. هارموتوم یک زئولیت باریم‌دار بوده که در شرایط با محتوای پایین باریم نسبت به سدیم، به همراه فوجاسیت تشکیل شده است [۱۴]. فوجاسیت زئولیت کمیابی است که چهارچوب شکل‌شناسی آن شبیه به مکمل‌های همنهشتی X و Y است [۱۵]. هیدروکسی سودالیت معمولاً در اثر تغییر درجه‌ی آب گیری طی واکنش‌های هم‌نهشتی زئولیت تشکیل شده و از نظر ساختاری وابستگی زیادی به زئولیت‌ها دارد [۱۶]. نرخ و شدت رشد فازهای جدید تعیین کننده‌ی دوره‌های متفاوتی از پایداری و حضور فازهای نیمه پایدار است [۱۱]. چنانکه در نتایج به‌دست آمده در این آزمایش می‌توان مشاهده کرد، با افزایش غلظت محلول‌های قلیایی میزان انحلال کائولینیت اولیه افزایش یافته و رفته رفته از مقدار آن کاسته می‌شود. ناپدید شدن نوار بی‌شکل موجود در الگوی XRD کائولینیت اولیه یک فرایند انحلال- رسوب کائولینیت همراه با تشکیل زئولیت‌ها و کانی‌های هم‌نهشتی را نشان می‌دهد [۱۱،۶]. یکی دیگر از هدف‌های این بررسی تعمیم و بازسازی شرایط آزمایشگاهی به محیط‌های طبیعی و نقش فرایندهایی است که موجب تشکیل کانی‌های مورد نظر در محیط‌های گرمابی می‌شود. به‌عنوان مثال یکی از شرایط تشکیل هارموتوم در طبیعت، دگرسانی گرمابی است. بدین ترتیب که در محیط‌های طبیعی در اثر دگرسانی، در حفره‌ها و منافذ سنگ‌هایی که تحت تاثیر گرماب‌ها قرار می‌گیرند یا در رگه‌های گرمابی تشکیل می‌شوند. بدین ترتیب می‌توان گفت که، حضور هارموتوم در توالی سنگ-های آذرآواری، حفرها و منافذ سنگ‌ها و رگه‌های گرمابی در نتیجه دگرسانی و تغییر فاز تحت تاثیر شاره‌های دارای کاتیون-های باریم دار است. پس می‌توان چنین عنوان کرد که، گرماب-های غنی از کاتیون‌های Ba^{2+} ، Na^{+} و آنیون‌های Cl^{-} و OH^{-} ضمن حرکت خود از حفره‌ها و منافذ سنگ‌ها و شرکت در واکنش‌های دگرسانی، ضمن تشکیل کانی‌های جدید، دستخوش تغییر در ترکیب شیمیایی خود شده و در ادامه حرکت خود، با توجه به مساعد بودن شرایط دمایی و قلیاییت، موجب ایجاد کانی‌های زئولیتی و کانی‌های باریم‌دار و کانی‌های دگرسان با سیلیس کمتر می‌شوند. در نتیجه می‌توان با مطالعه تجربی حاضر با بازسازی هرچه بهتر فرایندهای دگرسانی گرمابی و شرایط تشکیل کانی‌های تبلور یافته در محیط‌های طبیعی، روند تبلور آن‌ها را در جهت غلظت کاتیون‌های موجود در گرماب‌ها پیش بینی کرد.

برداشت

این بررسی تجربی، تغییر فاز کائولینیت را در شرایط گرمابی قلیایی و در حضور کاتیون های Ba^{2+} و Na^{+} در دمای ۱۵۰°C و ۹۶ ساعت همراه با ایجاد تغییرات غلظت در شاره‌ی حاوی کاتیون Na^{+} بررسی می‌کند. اثر حضور کاتیون‌های باریم در تغییر فازهای حاصل از کائولینیت ناشناخته است در نتیجه موضوع و هدف اصلی مورد بحث در این طرح ایجاد شرایط گرمابی تازه‌ای برای هم‌نهشت فازهای زئولیتی جدید به خصوص باریم‌دار در شرایط یاد شده خواهد بود. همچنین این بررسی امکان هم‌نهشتی کانی‌های مفید و موثر را از کائولینیت به‌عنوان یک ماده ارزان فراهم می‌کند.

هدف از به‌کارگیری محلول‌های حاوی باریم، بررسی تغییر فاز کائولینیت به کانی‌های باریم دار بوده و نیز دلیل به کارگیری محلول‌های قلیایی و برقراری pH بالا در محیط، ایجاد شرایطی در جهت انحلال کائولینیت اولیه است.

در این واکنش‌ها محلول قلیایی هیدروکسید سدیم به‌عنوان عاملی در راستای پیشبرد واکنش عمل کرده است. با افزایش قلیاییت محیط همراه با افزایش مولاریته NaOH از میزان کائولینیت اولیه به‌تدریج کاسته می‌شود. در این شرایط میزان Si و Al محلول افزایش یافته و یک مجموعه از تکامل کانی‌ها سنتزی جدید را با گذر زمان نشان می‌دهد.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-04-19]

توالی واکنشی فازهای سنتزی حاصل در دمای ۱۵۰°C، زئولیت باریم‌دار هارموتوم، زئولیت‌های سدیم‌دار فوجاسیت و هیدروکسی سودالیت است. فازهای حاصل از تبلور محلول دارای نسبت Si/Al پایین‌تری از فاز اولیه حل شونده هستند و روند تبلور واکنشی در این آزمایش‌ها بر اساس تغییرات نسبت SiO_2/Al_2O_3 است.

افزایش میزان سیلیس محلول در آغاز واکنش و در طول زمان واکنشی کوتاه بازتابی از مرحله‌ی اول واکنش و انحلال کائولینیت است و کاهش تدریجی از میزان آن با گذر زمان حاکی از مرحله‌ی رسوب کانی‌های هم‌نهشتی جدید حاصل از تغییر فاز کائولینیت همراه با انحلال آن است که، یک فرایند انحلال-رسوب را پیشنهاد می‌کند.

حضور این کانی‌های گرمابی در محیط‌های طبیعی می‌تواند در نتیجه‌ی تغییر فاز کائولینیت اولیه و تحت تاثیر گرماب‌ها باشد. در نتیجه می‌توان با بررسی تجربی حاضر فرایندهای دگرسانی گرمابی و شرایط تشکیل کانی‌های تبلور یافته در محیط‌های طبیعی را در شرایط آزمایشگاهی شبیه‌سازی کرد و روند تبلور آن‌ها را در جهت غلظت کاتیون‌های موجود در گرماب‌ها پیش‌بینی کرد.

مراجع

[1] Kumara H., Zimmea A., Rescheetilowski W., *“ Chemical Modification Effect on the Sorption Capacities of natural Clinoptilite”* , Chem Eng. Tecno. (2003) 25:301-305

[2] Navrotsky A., Sun P., *“ Enthalpy of formation and dehydration of alkaline earth cation exchanged zeolite beta”* , Microporous and Mesoporous Materials.(2007) doi: 10/1016/j, pages: 1-9

[3] Cronstedt Kong A.F., Vet. Acad. Handlingar 17 (1756) 120.

[4] Claire Deville H.C.R. de St, Séances Acad. Sci. 54 (1862) 324

[5] Breck D.W., *“ Zeolite Molecular Sieves: Structure Chemistry and Use”* , Wiley, Interscience., New York. (1974) 771p.

[6] Bentabol M.., Ruiz Cruz M.D., Huertas F.J ., Linares J., *“ Chemical and structuralvariablity of illitic phases formed from kaolinite in hydrothermal conditions”* , Appl. Clay Sci. (2006) 32, 111–124.

[7] Chermak J.A., Rimstidt J.D., *“The hydrothermal transformationrate of kaolinite to muscovite/illite”* , Geochim. Cosmochim.(1990) Acta54, 2979–2990.

[8] Velde B., *“Eperimental determination of muscovite polymorph stabilities”*, Amer. Mineral.50, (1965) 436-449**.**

[9] Huang W. J., *“ The formation of illitic clays fromkaolinite in KOH solution from 2258C to 3508C” ,* Clays and Clay Minerals. (1993) 6, 645±654.

[10] Riose C.A., Williams C.D., Maple M.J., *“ Synthesise of Zeolites and Zeotypes by Hidrothermal transformation of kaolinaite and metakaolinite”* , Bucaramange, Colombia. (2007) pp. 15-26

[11] Bauer A., Velde B., Berger G., *“Kaolinite transformation in high molar KOH solutions”* , Appl. Geochem., inpress. (1998).

[12] James E. McEvoy., Morton Pa., *“Synthetic Harmotome from DE- Exothermed kaolin”* , assignor to Air Products and Chemicals, Inc., Philadelphia, Pa., a corporation of Delaware. No Drawing. Ser. (1967) No 665, 961.

[13] Tutti F., Kamyab S . M ., Barghi M .A., Badiei A., *“ Phase transition of clinoptilolite to edingtonite and harmotome in the alkaline hydrothermal conditions” ,* Journal of Crystalography and Mineralogy*”* , (2012) Vol.19, No.4.

[14] Perrotta A. J., *“Alow-temperature synthesise of a harmotome-type zeolite” ,* Amer. Min. (1976) 61, 495-6.

[15] Smith J.V., *“Topochemistry of zeolites and related minerals*” , Topology and geometry, Chem Rev. (1988) 88:149-189.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-04-19]

[16] Bayati B., Babaluo A . A., Ahmadian Namini P., *“Synthesis and Seeding Time Effect on the Inter-Crystalline Structure of Hydroxy-Sodalite Zeolite Membranes by Single Gas (H2and N2) Permeation”* , Nanostructure Materials Research Center (NMRC), Iran. J. Chem. Chem. Eng. (2009) Vol. 28, No. 4.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-04-19]